

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127089

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 1/02		9349-4F		
27/08		9349-4F		
27/20	Z	9349-4F		
27/32	D	9349-4F		

B 6 0 K 15/ 02

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-266892

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都中央区築地4丁目1番1号

(72) 発明者 赤川 佳史

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プラスチック製燃料タンク

(57) 【要約】

【目的】 燃料非透過性及び耐衝撃性に優れ、しかも好適にリサイクルできる多層プラスチック製燃料タンクを提供する。

【構成】 高密度ポリエチレンとポリアミド層とが、不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性された高密度ポリエチレン層を介して積層された燃料タンクである。ポリアミド層が、ポリアミド樹脂100重量部と、辺長0.002~1μm×厚み6~20μmの層状珪酸塩0.2~5重量部を含む。層状珪酸塩はポリアミド樹脂中に均一に分散しており、20μm以上の間隔をもって離散している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高密度ポリエチレン層とポリアミド層とが不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性された高密度ポリエチレン層を介して積層された、多層プラスチックから成る燃料タンクにおいて、

上記ポリアミド層が、ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂を含む樹脂混合物100重量部と、このポリアミド樹脂又は樹脂混合物中に均一に分散し、且つ辺長0.002~1 $\mu\text{m}$ ×厚み6~20 $\mu\text{m}$ の平板状をなし、各珪酸塩が20 $\mu\text{m}$ 以上の間隔をもって離散している層状珪酸塩0.2~5重量部と、を含有することを特徴とする多層プラスチック製燃料タンク。

【請求項2】 上記変性された高密度ポリエチレン層が、上記ポリアミド層の両面に該ポリアミド層の0.1倍以上の厚みをもって存在し、多層プラスチック全体の厚みが該ポリアミド層の厚みの10倍以上であることを特徴とする請求項1記載の多層プラスチック製燃料タンク。

【請求項3】 上記高密度ポリエチレン層が、多層燃料タンク成形時に発生した不要部分を含むか又は該不要部分のみから形成されることを特徴とする請求項1又は2記載の多層プラスチック製燃料タンク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多層プラスチック製の燃料タンクに係り、更に詳細には、優れた中空成形特性を持ち、且つ燃料透過量が少なく、また、多層プラスチック燃料タンクとして優れた性能を持ち、さらには中空成形時に発生するバリのリサイクルが容易な多層プラスチック製燃料タンクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、燃料タンクとしては、金属製のものと樹脂製のものとが知られているが、金属製燃料タンクには、道路の凍結防止剤や特に近年用いられるようになったアルコール／ガソリン混合燃料等による錆の問題があるため、最近では、軽量化による燃料費向上や形状の自由度、さらには製造工程数の低減などという利点を有するプラスチック製燃料タンクが注目されており、金属製燃料タンクはこれに代替されつつある。そして、プラスチック製燃料タンクとしては、単層の高密度ポリエチレンから成るものや、ポリアミド樹脂をバリアー層として有する多層の中空成形品等から成るものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のプラスチック製燃料タンクにおいては、単層の場合のみならず多層の場合であっても、各国の排ガス規制をクリアーするためには燃料透過量を減少させる必要があり、単層の場合では高密度ポリエチレン、多層の場合ではポリアミド樹脂層にかなりの肉厚をもたさな

ければならない。従って、材料面・生産性でコスト高になるとともに、重量が重くなるばかりではなくタンクとしても硬いものになり、衝突の際の衝撃吸収が悪く、破損してしまい重大事故を引き起こす可能性があるという課題があった。

【0004】また、多層の場合、バリアー性を向上させるためにポリアミド樹脂の肉厚を厚くすると、成形時に生じるバリを高密度ポリエチレン中に混入してリサイクルする際、高密度ポリエチレン中におけるポリアミド樹脂の分散性が悪くなり、多層プラスチック製燃料タンクの耐衝撃性を悪化させる。これに対して、分散性を向上させるために強い剪断力で混練を行うとすれば、この際に発生する剪断熱により樹脂の温度が上がりすぎて高密度ポリエチレンが劣化したり、架橋したりして多層プラスチック製燃料タンクの耐衝撃性を悪化させるなどという課題があった。本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、燃料非透過性及び耐衝撃性に優れ、しかも好適にリサイクルできる多層プラスチック製燃料タンクを提供することにある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、バリアー層としてのポリアミド層に特定の層状珪酸塩を混入することにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。従って、本発明の多層プラスチック製燃料タンクは、高密度ポリエチレン層とポリアミド層とが不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性された高密度ポリエチレン層を介して積層された、多層プラスチックから成る燃料タンクにおいて、上記ポリアミド層が、ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂を含む樹脂混合物100重量部と、このポリアミド樹脂又は樹脂混合物中に均一に分散し、且つ辺長0.002~1 $\mu\text{m}$ ×厚み6~20 $\mu\text{m}$ の平板状をなし、各珪酸塩が20 $\mu\text{m}$ 以上の間隔をもって離散している層状珪酸塩0.2~5重量部と、を含有することを特徴とする。

【0006】以下、本発明の多層プラスチック製燃料タンクについて詳細に説明する。まず、本発明の燃料タンクにおいて高密度ポリエチレン層を構成する高密度ポリエチレンとしては、密度が0.935 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のものが好ましく、また、そのメルトインデックス(MI 190℃, 2.16 $\text{kg}$ 荷重)は、耐ドロダウン性、成形性、耐衝撃性及びバリのリサイクル時のポリアミド樹脂の分散性等を考慮すると、下限がH L M I (190℃, 21.6 $\text{kg}$ 荷重)で1 $\text{g}/10$ 分、上限がM I (190℃, 2.16 $\text{kg}$ 荷重)で2 $\text{g}/10$ 分であることが好ましい。また、本発明においては、高密度ポリエチレン層を構成する高密度ポリエチレンとして、本発明の燃料タンクを成形、特にブロー成形する際に発生する不要部分(いわゆる「バリ」)を全量又は上述の高密度ポ

リエチレンに混入して用いることができる。

【0007】なお、本発明の燃料タンクにおいては、燃料側の最内層又は外気側の最外層が上記高密度ポリエチレン層で構成される。また、高密度ポリエチレン層は、最内層又は最外層に配置されるのみならず、それ以外の中間層に配置されてもよい。

【0008】次に、ポリアミド層は、燃料タンクのバリアー層として機能し、平均厚みが10～500 $\mu$ mであるのが好ましく、更に好ましくは30～200 $\mu$ mである。ポリアミド層の平均厚みが10 $\mu$ m未満の場合、燃料透過性が十分ではなく、ブロー成形等により薄く引き延ばされる部位のポリアミド層が切断される可能性が高くなるため好ましくない。また、ポリアミド層の平均厚みが500 $\mu$ mを超えると、高密度ポリエチレンに比し硬直なポリアミド樹脂の影響により燃料タンクに求められる上記の特性、特に衝撃に対する安定性が低下し、さらに上記バリをリサイクルするに当たっても厚いポリアミド層の分散を行うのに強い剪断力を必要とするため、リサイクル処理温度が剪断発熱で上昇し、高密度ポリエチレンの劣化や架橋を引き起こして、燃料タンクの衝撃性を落としたり、ブロー成形時の主層の高密度ポリエチレンの熔融粘性が変化するため安定した製品を得ることが困難になるため好ましくない。

【0009】また、上述のポリアミド層は、(A)ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂を含む樹脂混合物100重量部と、(B)この樹脂又は樹脂混合物中に均一に分散した層状珪酸塩0.2～5重量部とを含有する。

(B)成分の層状珪酸塩が0.2重量部未満であると、燃料透過抑制効果が十分でなく、5重量部を超えるとポリアミド層が剛直になるため多層プラスチック燃料タンクの耐衝撃性が低下し、自動車用としての規格を満足しないものとなるため好ましくない。

【0010】上記ポリアミド樹脂とは、モノマーとして、 $\epsilon$ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 $\omega$ -エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、 $\alpha$ -ピロリドン、 $\alpha$ -ピペリドン、11-アミノウンデカン酸、ウンデカンラクタム、12-アミノドデカン酸、ドデカラクタムなど、また、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等のジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、などのジカルボン酸などから重合される酸アミド結合(—CONH—)を有する重合体である。

【0011】上述の如く、ポリアミド樹脂は単独で用いてもよいが、異なるモノマーから重合されたポリアミド樹脂との混合物の形態で用いてもよい。更に、ポリアミド樹脂以外の他のポリマーとの混合物とすることも可能であり、この場合の他のポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレー

ト、ポリブチレンテレフタレート、EPR、EPDM、アイオノマー樹脂、SEP樹脂、SEPS樹脂などを例示することができる。このように、(A)成分を混合物の形態で用いる場合には、ポリアミド樹脂の含有率が60重量%以上であることが好ましい。

【0012】なお、上記(A)成分であるポリアミド樹脂又は樹脂混合物には、所要に応じて、染料、顔料、可塑剤、酸化防止剤、耐熱安定剤及び難燃材等を適宜、適量配合することができる。特に、上述の如く、ブロー成形時に発生するバリをリサイクルする場合には、ポリマーアロイの要領で、バリを混練機で混練するのであるが、その時に、高密度ポリエチレンは非常に熔融粘性が高いのでシェアー熱が発生し、樹脂温度が上昇する場合がある。その場合、状況に合わせて加工安定剤を添加するが、加工安定剤としては2重量部以下のヒンダードフェノール系酸化防止剤及び／又は燐系加工安定剤及び／又は銅系加工安定剤を添加することが好ましい。加工安定剤を2重量部を越えて添加すると、それ以上の効果を期待できないばかりか、樹脂の靱性を低下させるため好ましくない。

【0013】次に、ポリアミド層を構成する他の成分である(B)成分について説明すると、この(B)成分は上述の如く層状珪酸塩であり、ポリアミド層、ひいては燃料タンクに優れた燃料バリアー性を付与する成分である。この層状珪酸塩は、0.002～1 $\mu$ m(辺長)×6～20 $\mu$ m(厚み)の平板状をなすのが好ましい。また、層状珪酸塩は、上記(A)成分中に分散した際、各平板状粒子が平均的に20 $\mu$ m以上の粒子間距離を保ち、均一に分散するものであることが好ましい。ここで、「粒子間距離」とは、平板状をなす層状珪酸塩粒子の重心間の距離をいい、「均一に分散する」とは、平板状粒子の一枚一枚又は層数が平均的に5層以下の多層物が平行及び／又はランダムな状態で存在し、層状珪酸塩粒子の50重量%以上、好ましくは70重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態をいうものとする。

【0014】このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、ハロサイトなどを挙げることができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。

【0015】次に、上記高密度ポリエチレン層とポリアミド層との間に介在する、変性された高密度ポリエチレン層について説明する。この変性ポリエチレン層は、不飽和カルボン酸又はその誘導体により変性された高密度ポリエチレンから構成される。この変性は高密度ポリエチレンにポリアミドとの接着性(反応性)を付与するた

めに行われ、この変性により得られる変性ポリエチレンは、高密度ポリエチレンとポリアミドの両者に接着性を有することになる。

【0016】上述の性質から、この変性ポリエチレン層は、高密度ポリエチレン層とポリアミド層との間に配設されるが、ポリアミド層の両面にそれぞれポリアミド層の0.1倍以上の厚みで存在するのが好ましい。また、この厚みは、ブロー成形において引き延ばし率の差による肉厚の不均一が生じた場合にも、ポリアミド層と接触している部位では必要な厚みである。

【0017】ここで、上記の厚みを有するのが好ましい理由としては、以下のことが挙げられる。即ち、変性ポリエチレン層は高密度ポリエチレン層とポリアミド層とを接着する機能を果たすものであるが、これ以外にも、上述のようなバリのリサイクルにおいて、高密度ポリエチレン中にポリアミドを分散させる際に、親和性のない高密度ポリエチレンとポリアミドの間では、ポリマーアロイでいうところの相溶化剤として機能する。従って、この変性ポリエチレン層がポリアミド層の0.1倍以上の厚みを持たない場合には、バリのリサイクルにおいて量的に相溶化剤として十分機能できず、ポリアミドを高密度ポリエチレン中に安定に分散させることが困難になる結果、バリをリサイクルして得られる多層プラスチック燃料タンクの特長、特に衝撃に対する物性が低下するからである。

【0018】また、上記変性ポリエチレン層を構成する変性ポリエチレンにおいては、変性による上記接着性（反応性）の付与と、得られる変性ポリエチレンの相溶化剤として機能とを考慮すると、変性量は変性される前の高密度ポリエチレンを基準として、0.1～5重量%であるのが好ましい。変性量が0.1重量%より少ない場合は、ポリアミドとの十分な接着（反応）性が得られず、その結果、特に燃料タンクの衝撃性を低下させることになる。また、バリのリサイクルにおいてもポリアミドの含有量が増加するため、ポリアミドを高密度ポリエチレンに分散させ難くなりリサイクルが困難になり、リサイクルにより得られる燃料タンクの耐衝撃性が低下するため好ましくない。一方、5重量%を超えて変性を行っても、それ以上の効果を期待できないばかりか、変性された高密度ポリエチレンの靱性が低下するため、特に燃料タンクの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0019】上記変性に用いる不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、エンディック酸無水物（無水ハイミック酸）等のジカルボン酸無水物等が挙げられ、特にジカルボン酸又はその無水物が好ましい。

【0020】変性ポリエチレンの変性方法としては、溶融混練法及び溶液法を挙げることができ、いずれの方法

によっても好ましく行うことができる。溶融混練法の場合には、高密度ポリエチレン、変性に用いる不飽和カルボン酸（又は酸無水物）、及び触媒を押出機や二軸混練機等に投入し、150～250℃の温度に加熱して溶融しながら混練すればよい。一方、溶液法の場合には、キシレン等の有機溶剤に上記物質を溶解し、80～140℃の温度で攪拌しながら変性する。いずれの場合にも、触媒として通常のラジカル重合用触媒を用いることができ、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化アセチル、tert-ブチルペルオキシ安息香酸、過酸化ジクミル、ペルオキシ安息香酸、ペルオキシ酢酸、tert-ブチルペルオキシビバレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキシン等の過酸化物類やアゾビスイソブチルニトリル等のジアゾ化合物等を好ましく使用することができる。なお、触媒の添加量は、変性用不飽和カルボン酸又はその無水物100重量部に対して1～100重量部とするのがよい。

【0021】次に、上記高密度ポリエチレン、ポリアミド層及び変性ポリエチレンを積層して得られる多層プラスチックについて説明する。この多層プラスチック全体の厚みとしては、上記ポリアミド層の10倍以上の厚みであるのが好ましい。燃料タンクに耐衝撃性をもたらす高密度ポリエチレン層の肉厚とポリアミド層の肉厚との比率を約10倍以上とすることで、燃料タンクとして十分な耐衝撃性を持ち、なおかつバリのリサイクルにおいてもポリアミドの分散を容易にし、バリをリサイクルした燃料タンクにおいても、特に衝撃に対して実用上十分な特性を与えることができる。10倍以下の厚みの場合、多層プラスチック全体の厚みに対して、ポリアミド層の厚みが厚くなりすぎて、高密度ポリエチレンと比べ剛直なポリアミドの影響により、燃料タンクの特に耐衝撃性を低下させることになり、また、バリのリサイクルにおいてもポリアミドの含有量が増加するため、ポリアミドの高密度ポリエチレンへの分散性が低下するので、リサイクルによる燃料タンクの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0022】次に、本発明の燃料タンクを成形、特にブロー成形する際に発生するバリ等の不要部分のリサイクルについて説明する。上述の如く、高密度ポリエチレン層は、このようなバリを高密度ポリエチレン層に対して0～100重量%含ませることができる。即ち、高密度ポリエチレン層としては、バリを含まないものは勿論であるが、その原料としてバリ自体（バリ100%）を用いることができ、その場合であっても燃料タンクとして要求される耐衝撃性や燃料不透過性等の特性を満足し、且つ軽量性や形状の自由度が大きいというプラスチック燃料タンクの特長を十分に活かすことができる。なお、バリ等のリサイクル材の混入は最内外層を形成する高密度ポリエチレン層に対して行われるが、高密度ポリエチ

レン層が他の部分にも存在する場合には、その部分にも混入させることができる。

【0023】なお、高密度ポリエチレン層にバリを含有させる場合、バリ自体又はバリと高密度ポリエチレンとから構成される層においては、上記ポリアミドの分散粒子径を $50\mu\text{m}$ 以下に制御するのが好ましい。ポリアミドの分散粒子径が $50\mu\text{m}$ を超える場合、バリをリサイクルした燃料タンクの特に耐衝撃性が低下するため好ましくない。バリのリサイクル法は、特に限定されるものではなく、どのような方法であってもよい。一般的には、バリの粉砕物を混練機を用いてポリアミドの分散した樹脂を作成し、バージン的高密度ポリエチレンとブレンドしてブロー成形に用いる方法や、強混練のスクリーを持つブロー成形機にそのままバリの粉砕物とバージン的高密度ポリエチレンとを充填しブレンドしてブロー成形に用いる方法等が挙げられる。

【0024】上述のように非相溶系の樹脂の混練を行う場合、連続層となる成分（海成分）と非連続層となる成分（島成分）とに相分離をした状態になるが、その島成分（上記ではポリアミド）になる樹脂の分散粒子径は、成分間の濃度比、粘度比、界面張力、相互のインタラクションの強度、機械的外力等の種々の要因に影響を受ける。本発明の燃料タンクにおいて、積層された各層の構成比は層厚の比から換算することができる。また、バリのリサイクル時にある程度の機械的外力（混練機やブロー成形時におけるスクリーから与えられる剪断力）を与えてやれば容易に上記分散粒子径のポリアミドを含む状態を作ることができる。

【0025】本発明の燃料タンクに係る多層プラスチックの中空成形用樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば次の方法を適用することができる。バリアー層としてのポリアミド層を構成するポリアミド樹脂は、（B）成分の層状珪酸塩の原料が多層状粘土鉱物である場合には、膨潤化剤と接触させて予め層間を拡げ、層間にモノマーを取り込みやすくした後、ポリアミドモノマーと混合し、重合する方法（特開昭62-74957号公報）により作製することができる。また、膨潤化剤に高分子化合物を用い、予め層間を $100\text{Å}$ 以上に拡げ、これをポリアミド樹脂又はこれを含む樹脂と熔融混練して均一に分散させる方法を用いることもできる。

【0026】また、上記多層プラスチックに付加できる他の層に用いることのできる樹脂としては、以下に示すものが挙げられる。これらの樹脂が多層プラスチックと接着性の無い場合は、接着層を介して使用してもよい。なお、例示する他の層として使用する樹脂層は単一でなくてもよく、いくつかの層を重ね合わせてもよい。まず、他の層として使用できる樹脂としてはフッ素樹脂が挙げられ、このフッ素樹脂には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVD

F）、ポリフッ化ビニル（PVF）などが含まれ、また、ポリクロロフルオロエチレン（PCTFE）のように一部に塩素を含んだ樹脂やエチレンなどとの共重合体も含まれる。

【0027】更に、最内外層を構成しない他の層として使用できる樹脂としては、高密度ポリエチレン樹脂を挙げることができる。この場合の高密度ポリエチレン樹脂としては、耐ガソリン性を考慮して、平均分子量20万～30万前後のものをを用いるのがよい。特に最内外層を形成する高密度ポリエチレンと同じものである必要はなく、異なるものであってもよい。高密度ポリエチレン樹脂の層を用いる理由は、低温脆化温度が通常 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下であり、耐低温衝撃性に優れるからである。しかし、ガソリン透過性は、極めて悪いものである。

【0028】本発明の多層プラスチック製燃料タンクを製造する方法としては、特に限定されるものではないが、層の数又は材料の数に対応した押出機から押し出された熔融樹脂を一つの多層中空形成用ダイスに導入し、ダイス内又はダイスを出た直後に接着し、その後通常の中空成形と同様の手法で製造する方法を挙げることができる。

【0029】なお、本発明の燃料タンクが燃料に対する優れたバリアー性を示す理由は明らかではないが、ポリアミド層中に層状珪酸塩が均一且つミクロに分散していることにより、燃料の流路を妨げる作用をしているものと考えられる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

（実施例1）まず、多層プラスチック製燃料タンクが多層構造に用いる樹脂材料を、以下のようにして準備した。

〔ポリアミド樹脂の（B）成分〕層状珪酸塩の一単位の厚みが平均的に $9.5\text{Å}$ ストローム、辺長が約 $0.1\mu\text{m}$ のモンモリロナイト $100\text{g}$ を $10\text{l}$ の水に分散し、これに $51.2\text{g}$ の12-アミノドデカン酸と $24\text{ml}$ の濃塩酸を加え、5分間攪拌した後、真空乾燥した。この操作により、12-アミノドデカン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体を調製した。複合体中の層状珪酸塩の比率は80重量%であった。また、この複合体をX線回折により分析したところ、珪酸塩の層間距離は $18\text{Å}$ ストロームであった。

【0031】〔ポリアミド樹脂混合物〕攪拌翼付の反応容器に、 $10\text{kg}$ のε-カプロラクタム、 $1\text{kg}$ の水及び $200\text{g}$ の上記複合体を投入し、 $100^{\circ}\text{C}$ で反応系内が均一な状態になるまで攪拌した。次いで、温度を $260^{\circ}\text{C}$ に上昇させ、 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下で1時間以上攪拌した。その後、放圧し、水分を揮散させながら常圧下で3時間反応を行った。反応終了後、反応容器の下

部ノズルからストランド状に取り出した反応物を水冷し、カッティングを行いポリアミド6樹脂（平均分子量30,000）及びモンモリロナイトから成るペレットを得た。このペレットを熱水中に浸漬し、未反応のモノマー（約10%）を抽出して除去した後、真空中で乾燥し、本発明の接着層に用いるポリアミド樹脂混合物を得た。なお、この混合物をX線回折により分析したところ、層状珪酸塩の粒子間距離は100Å以上であった。

【0032】【高密度ポリエチレン（HDPE）及び変性高密度ポリエチレン】燃料タンクの外層及び内層を構成する高密度ポリエチレンとしては、HDPE（HLM1；4.0）、HDPE層とポリアミド層との接着層としては、0.6重量部の無水マレイン酸で変性した変性HDPEを準備した。

【0033】【燃料タンクの製造】次に、以上に示した樹脂材料を用い、HDPE（外層）／変性HDPE（接着層）／ポリアミド樹脂組成物（バリアー層）／変性HDPE（接着層）／HDPE（内層）の3種5層の構造を有する多層プラスチックから構成される燃料タンクを、3種5層のブロー成形機で成形することにより作製した。この燃料タンクでは、バリアー層の平均厚みが100μm、接着層がその0.5倍の50μm、HDPE層を合わせた多層プラスチック全体の平均厚みがバリアー層の厚みの50倍である5000μmであり、その寸法は690mm×350mm×190mmで、容積は40lである。得られた多層プラスチック製燃料タンクについて、以下に示す性能評価を行った。

【0034】① 低温衝撃性（無破壊高さ）。

得られた燃料タンクに40kgのエチレングリコールを注入し、密閉して-40℃の雰囲気下に12時間以上放置した後に取り出した。このタンクを6mの高さから鉛直方向に自然落下させて割れや変形等が起こるか否かにより評価を行った。割れや変形等が全く起こらなければ、新しいタンクに取り替えて0.5mごと高さを上げて同様に評価してゆき、割れや変形が生じた高さが10m以上のものを○、8m以上10m未満のものを△、8m未満のものを×とした。結果を表1に示す。

【0035】② ガソリン透過性。

燃料タンクに20lのガソリンを注入し、密封して40℃の窒素雰囲気下に60日放置した後、初期値としてタンク全体の重量を測定した。次いで、更に40℃の窒素雰囲気下で30日放置後のタンク全体の重量を測定し、その重量減少を初期値との差から導き、測定期間である30日で除して1日当たりの平均的なガソリン透過量とした。このようにして算出した1日当たりのガソリン透過量が0.1g/day未満のものを○、0.1g/day以上のものを×とした。結果を表1に示す。

【0036】③ バリのリサイクル性

燃料タンク成形時に生じたバリを粉碎し、同方向2軸の

混練機に熔融混練し、これをHDPE60重量%に対しバリ40重量%の割合で混入した。得られた樹脂混合物を、多層プラスチック製燃料タンクの最内外層用の材料としてHDPEの代わりに用いて、上記同様に多層プラスチック製燃料タンクを成形した。得られたリサイクル燃料タンクについて、HDPE中の上記ポリアミド樹脂組成物の分散状態及びタンクの低温衝撃性を評価した。

【0037】（i）分散状態は、タンク断面をポリアミドの染色液で染色し、内外層HDPE層において染色されたポリアミド樹脂組成物を拡大鏡で観察し、分散粒子径が50μm以下のものを○、50μm以上のものが観察されたものを×とした。結果を表1に示す。

（ii）低温衝撃性は、上記①と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。なお、以下の実施例及び比較例においては、リサイクル時の低温衝撃の評価は本実施例1の層構成を持つ多層プラスチック燃料タンクで評価を行った。これは、リサイクル性の評価において層構成の影響を除外するためである。

【0038】（実施例2）実施例1のポリアミド樹脂混合物を作成する際に、10kgのε-カプロラクタム、1kgの水及び200gの上記複合体の代わりに、8.2kgのε-カプロラクタム、0.9kgのヘキサメチレンジアミン、0.9kgのアジピン酸、2kgの水及び200gの上記複合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、得られた結果を表1に示す。

【0039】（実施例3）接着層の変性HDPEの無水マレイン酸での変性量を添加量を0.1重量部とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0040】（実施例4）燃料タンクを構成する多層プラスチック全体の厚みをバリアー層の厚みの10倍である1000μmとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0041】（実施例5）接着層の厚みをバリアー層の厚みの0.1倍である10μmとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0042】（実施例6）接着層の厚みをバリアー層の厚みの0.1倍である10μmとし、多層プラスチック全体の厚みをバリアー層の厚みの10倍である1000μmとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0043】（実施例7）ポリアミド樹脂混合物を作成する際に、27gの上記複合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0044】（実施例8）ポリアミド樹脂混合物を作成する際に、10kgのε-カプロラクタム、1kgの水及び200gの上記複合体の代わりに、8.2kgのε-カプロラクタム、0.9kgのヘキサメチレンジアミン、0.9kgのアジピン酸、2kgの水及び400gの上記複合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作を

行った。結果を表1に示す。

【0045】(実施例9) 実施例1のバリのリサイクルにおいて、燃料タンク成形時に生じたバリを粉砕した後、同方向2軸の混練機にて熔融混練し、その全量を燃料タンクの最内外層用の材料としてHDPEの代わりに用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0046】(実施例10) 実施例2のバリのリサイクルにおいて、燃料タンク成形時に生じたバリを粉砕した後、同方向2軸の混練機にて熔融混練し、その全量を燃料タンクの最内外層用の材料としてHDPEの代わりに用いた以外は、実施例2と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0047】(比較例1) バリアー層の厚みを5 $\mu$ m、接着層の厚みをバリアー層の厚みの1倍である5 $\mu$ mとし、多層プラスチック全体の厚みをバリアー層の厚みの500倍である2500 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0048】(比較例2) バリアー層の厚みを600 $\mu$ m、接着層の厚みをバリアー層の厚みの0.5倍である300 $\mu$ mとし、多層プラスチック全体の厚みをバリアー層の厚みの10倍である6000 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0049】(比較例3) バリアー層の厚みを600 $\mu$ m、接着層の厚みをバリアー層の厚みの0.5倍である300 $\mu$ mとし、多層プラスチック全体の厚みをバリアー層の厚みの20倍である12000 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0050】(比較例4) 多層プラスチック全体の厚みをバリアー層の厚みの5倍である500 $\mu$ mとした以外

は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0051】(比較例5) 接着層の変性HDPEの無水マレイン酸での変性量を添加量を0.02重量部とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0052】(比較例6) 接着層を変性しないHDPEとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0053】(比較例7) 接着層の変性HDPEの無水マレイン酸での変性量を添加量を6.0重量部とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表3に示す。

【0054】(比較例8) 接着層の厚みをバリアー層の厚みの0.05倍である5 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表3に示す。

【0055】(比較例9) ポリアミド樹脂混合物を作成する際に、上記複合体を配合せずに重合を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表3に示す。

【0056】(比較例10) ポリアミド樹脂混合物を作成する際に、上記複合体を配合せずに重合を行った以外は、実施例2と同様の操作を行った。結果を表3に示す。

【0057】(参考例) 参考のため、実施例1の多層ガソリタンクを成形する際に、バリアー層及び接着層に何も入れずにHDPE単層で成形した単層ガソリタンクの評価を行った結果を表3に示す。

【0058】

【表1】



		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
バリア層	ポリアミド樹脂	※77ミド6	※77ミド6/6685/15 共重合	※77ミド6	※77ミド6	※77ミド6	※77ミド6
	層状珪酸塩	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト
	配合量(重量%)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
接着層	剤 類	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸
	配合量(重量%)	0.6	0.6	0.1	0.6	0.6	0.6
多層プラスチック燃料タンク層構成	※77-層平均厚み	100μm	100μm	100μm	100μm	100μm	100μm
	接着層※77-層比	0.5倍(50μm)	0.5倍(50μm)	0.5倍(50μm)	0.5倍(50μm)	0.1倍(10μm)	0.1倍(10μm)
	積層全層※77-層比	50倍(5000μm)	50倍(5000μm)	50倍(5000μm)	10倍(1000μm)	50倍(5000μm)	10倍(1000μm)
低温衝撃性 ※1		○	○	○	○	○	○
ガソリン透過性 ※2		○	○	○	○	○	○
リサイクル性	内外層HDPE中のPA6の分散性※3	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)
	低温衝撃性 ※1	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)	○ (40%リサイクル)

※1 低温衝撃性 割れ高さ

: 10m以上:○、8m以上10m未満:△、8m未満:×

※2 ガソリン透過性

: 0.1g/day未満:○、0.1g/day以上:×

※3 リサイクル時の内外層HDPE中のPA6の分散性 : 50μm以下:○、50μm以上:×



		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
バ リ ア 層	ポリアミド樹脂	ポリアミド6	ポリアミド6/66 85/15 共重合	ポリアミド6	ポリアミド6/66 85/15 共重合	ポリアミド6	ポリアミド6
	種 類	モノロイット	モノロイット	モノロイット	モノロイット	モノロイット	モノロイット
	配合量 (重量%)	0.20	3.00	1.50	1.50	1.50	1.50
接 着 層	種 類	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸
	配合量 (重量%)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
多層 プラス チック 燃料 タンク 層構成	ハリ7-層 平均厚み	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m	5 $\mu$ m	600 $\mu$ m
	接着層 ハリ7-層比	0.5倍 (50 $\mu$ m)	0.5倍 (50 $\mu$ m)	0.5倍 (50 $\mu$ m)	0.5倍 (50 $\mu$ m)	1倍 (5 $\mu$ m)	0.5倍 (300 $\mu$ m)
	積層全層 ハリ7-層比	50倍 (5000 $\mu$ m)	50倍 (5000 $\mu$ m)	50倍 (5000 $\mu$ m)	50倍 (5000 $\mu$ m)	500倍 (2500 $\mu$ m)	10倍 (6000 $\mu$ m)
低温衝撃性 ※1		○	○	○	○	○	×
ガソリン 透過性 ※2		○	○	○	○	×	○
リ サ イ ク ル 性	内外層HDPE 中のPA6の 分散性※3	○ (40%以下)	○ (40%以下)	○ (100%以下)	○ (100%以下)	○ (40%以下)	×
	低温衝撃性 ※1	○ (40%以下)	○ (40%以下)	○ (100%以下)	○ (100%以下)	○ (40%以下)	×

※1 低温衝撃性 割れ高さ

: 10m以上:○、8m以上10m未満:△、8m未満:×

※2 ガソリン透過性

: 0.1g/day未満:○、0.1g/day以上:×

※3 40℃時の内外層HDPE中のPA6の分散性 : 50  $\mu$ m以下:○、50  $\mu$ m以上:×

【0060】

【表3】

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ポリ ア ミ ド 樹 脂		ポリアミド6	ポリアミド6	ポリアミド6	ポリアミド6	ポリアミド6	ポリアミド6
	層状 硅 酸 塩	モノシリケート	モノシリケート	モノシリケート	モノシリケート	モノシリケート	モノシリケート
	配合量 (重量%)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
接 着 層	種 類	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	な し	無水マレイン酸	無水マレイン酸
	配合量 (重量%)	0.6	0.6	0.02	0	6.0	0.6
多層 ブラス チック 燃料 タンク 層構成	ポリアミド層 平均厚み	600 $\mu$ m	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m
	接着層 ポリアミド層比	0.5倍 (300 $\mu$ m)	0.5倍 (50 $\mu$ m)	0.5倍 (50 $\mu$ m)	0.5倍 (50 $\mu$ m)	0.5倍 (50 $\mu$ m)	0.05倍 (5 $\mu$ m)
	積層全層 ポリアミド層比	20倍 (12000 $\mu$ m)	5倍 (500 $\mu$ m)	50倍 (5000 $\mu$ m)	50倍 (5000 $\mu$ m)	50倍 (5000 $\mu$ m)	50倍 (5000 $\mu$ m)
低温衝撃性 ※1		△	×	×	×	△	×
ガソリン 透過性 ※2		○	○	○	○	○	○
リ サ イ ク ル 性	内外層HDPE 中のPA6の 分散性※3	×	×	×	×	○	×
	低温衝撃性 ※1	×	×	×	×	○	×

※1 低温衝撃性 割れ高さ : 10m以上:○、8m以上10m未満:△、8m未満:×

※2 ガソリン透過性 : 0.1g/day未満:○、0.1g/day以上:×

※3 99℃時の内外層HDPE中のPA6の分散性 : 50 $\mu$ m以下:○、50 $\mu$ m以上:×

		比較例 9	比較例 10	参考例
バ リ ア ー 層	ポリアミド樹脂	PA6	PA6/PA66 85/15 共重合	
	層状珪酸塩	なし	なし	
	配合量 (重量%)	0	0	
接 着 層	種 類	無水マリン酸	無水マリン酸	
	配合量 (重量%)	0.6	0.6	
多 層 プ ラ ス チック 燃 料 タ ン ク 層 構 成	PA6-層 平均厚み	100 $\mu$ m	100 $\mu$ m	なし
	接着層 PA6-層比	0.5 倍 (50 $\mu$ m)	0.5 倍 (50 $\mu$ m)	なし
	積層全層 PA6-層比	50 倍 (5000 $\mu$ m)	50 倍 (5000 $\mu$ m)	HDPE単層 (5000 $\mu$ m)
低温衝撃性 ※1		○	○	○
ガソリン 透過性 ※2		×	×	×
リ サ イ ク ル 性	内外層HDPE 中のPA6の 分散性※3	○ (40%以下)	○ (40%以下)	—
	低温衝撃性 ※1	○ (40%以下)	○ (40%以下)	○ (40%以下)

※1 低温衝撃性 割れ高さ

: 10m以上:○、8m以上10m未満:△、8m未満:×

※2 ガソリン透過性

: 0.1g/day未満:○、0.1g/day以上:×

※3 99%時の内外層HDPE中のPA6の分散性 : 50  $\mu$ m以下:○、50  $\mu$ m以上:×

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、  
バリアー層としてのポリアミド層に特定の層状珪酸塩を\*

\*混入することとしたため、燃料透過性及び肉厚が小さく、耐衝撃性に優れ、しかも好適にリサイクルできる多層プラスチック製燃料タンクを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

B32B 27/34

9349-4F

B60K 15/03

B65D 90/02

L

C08K 3/34

KKT

7/00

KLC

C08L 77/00

(72)発明者 三浦 克幸  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(72)発明者 入山 要次郎  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(72)発明者 横井 利男  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(72)発明者 松本 律哉  
神奈川県川崎市川崎区千鳥 3 - 1 東燃化  
学株式会社技術開発センター内